

DERWENT-ACC-NO: 1999-624663

DERWENT-WEEK: 200035

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Oxide ion conductor - consists of cerium dioxide, and lanthanum and gallium oxide

PATENT-ASSIGNEE: KANSAI DENRYOKU KK[KANT]

PRIORITY-DATA: 1998JP-0092570 (March 19, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 11273451 A	October 8, 1999	N/A	008	H01B 001/06

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 11273451A	N/A	1998JP-0092570	March 19, 1998

INT-CL (IPC): C04B035/495, C04B035/50, H01B001/06, H01M008/02, H01M008/12

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11273451A

BASIC-ABSTRACT:

An oxide consists of formula $(CeO_2)_{1-x}(LnO_{1.5})_x-y(GaO_{1.5})_y$. Where, Ln = one or more elements selected from trivalent rare earth elements except Ce; x = greater than 0 and less than or equal to 0.4; y = greater than 0 and less than 0.05.

Also claimed is that the production of a ceria-based oxide comprises: (a) sintering a mixed powder of CeO_2 , Ln_2O_3 , and Ga_2O_3 at 1400-1600 deg. C; (b) obtaining the oxide described above.

Also claimed is that an oxide ion conductor consists of the oxide described above.

Also claimed is that a solid electrolytic fuel cell uses the oxide ion conductor as its electrolyte.

USE - The oxide ion conductor finds its applications in an electrolytic material for the solid electrolytic fuel cell, an oxygen sensor, an oxygen pump.

ADVANTAGE - Adding a small amount of the oxide to the solid phase reaction system of the ceria-based oxide dramatically accelerates grain growth. The result yields a sintered body even under mild conditions using the reduced sintering temp. The oxide has sufficiently good ion conductivity as the

electrolyte for the solid electrolytic fuel cell at low temps., 900 deg. C or below, preferably, 850 /oC or below, more preferably, 800 deg. C or below.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/5

DERWENT-CLASS: L03 S03 X12 X16

CPI-CODES: L03-E04;

EPI-CODES: S03-E03; X12-D01B; X16-C01A;

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-273451

(43) 公開日 平成11年(1999)10月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
H 01 B	1/06	H 01 B	1/06
C 04 B	35/495	C 04 B	35/50
	35/50	H 01 M	8/02
H 01 M	8/02		8/12
	8/12	C 04 B	35/00
			J
		審査請求	未請求
		請求項の数12	FD (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-92570

(22) 出願日 平成10年(1998)3月19日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成9年11月11日～
11月13日 電気化学会 電池技術委員会主催の「第38回
電池討論会」において文書をもって発表

(71) 出願人 000156938
関西電力株式会社
大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号

(72) 発明者 褴垣 亨
大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号
関西電力株式会社内

(72) 発明者 吉田 洋之
大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号
関西電力株式会社内

(72) 発明者 三浦 和宏
兵庫県尼崎市昭和通3丁目95番地 関電
工株式会社内

(74) 代理人 弁理士 三枝 英二 (外10名)

(54)【発明の名称】 酸化物イオン導電体およびその製造法並びに固体電解質型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 温和な条件で製造することができ、且つ、酸化物イオン導電体として有用な新規なセリヤ系酸化物を提供し、比較的低温度（例えば、900°C以下）でも作動させることができる固体電解質型燃料電池を提供する。

【解決手段】 一般式(1) : $(CeO_2)_{1-x}(LnO_{1.5})_{x-y}(GaO_{1.5})_y$ で表される酸化物。 Ln はCe以外の3価の稀土類元素(好ましくはY、La、Pr、Nd、Sm及びGdからなる群)から選択される1種又は2種以上である。 $0 < x \leq 0.4$ である。 $0 < y < 0.05$ である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1) : $(CeO_2)_{1-x}(LnO_{1.5})_{x-y}(GaO_{1.5})_y$ で表される酸化物 [Ln は Ce 以外の3価の希土類元素から選択される1種又は2種以上の元素であり、 $0 < x \leq 0.4$ 、 $0 < y < 0.05$ である]。

【請求項2】 Ln が Y 、 La 、 Pr 、 Nd 、 Sm 及び Gd からなる群から選択される1種又は2種以上の元素である請求項1に記載の酸化物。

【請求項3】 結晶構造が萤石型である請求項1又は2に記載の酸化物。

【請求項4】 1000°Cにおける導電率が $0.15 S/cm$ 以上である請求項1～3のいずれかに記載の酸化物。

【請求項5】 800°Cにおける導電率が $0.075 S/cm$ 以上である請求項1～4のいずれかに記載の酸化物。

【請求項6】 25°Cにおける絶対密度が $6.6 \sim 7$ である請求項1～5のいずれかに記載の酸化物。

【請求項7】 相対密度が 97% 以上である請求項1～6のいずれかに記載の酸化物。

【請求項8】 平均粒径が $2 \mu m$ 以上である請求項1～7のいずれかに記載の酸化物。

【請求項9】 CeO_2 、 Ln_2O_3 及び Ga_2O_3 の混合粉末を $1400 \sim 1600^\circ C$ で焼結させて請求項1～8のいずれかに記載の酸化物を得ることを特徴とするセリア系酸化物の製造方法。

【請求項10】 CeO_2 、 Ln_2O_3 及び Ga_2O_3 の混合粉末を $1000 \sim 1300^\circ C$ でか焼した後に粉碎して得られる粉末を $1400 \sim 1600^\circ C$ で焼結させて請求項1～8のいずれかに記載の酸化物を得ることを特徴とするセリア系酸化物の製造方法。

【請求項11】 請求項1～8のいずれかに記載の酸化物からなる酸化物イオン導電体。

【請求項12】 請求項11に記載の酸化物イオン導電体を電解質とする固体電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規な酸化物及びその製造方法に関し、特に、酸化物イオン導電体として有用な新規なセリア系酸化物及びその製造方法に関する。

【0002】 本発明は、酸化物イオン導電体及び固体電解質型燃料電池に関し、詳しくは、固体電解質型燃料電池、酸素センサー、酸素ポンプ等のための電解質材料として有用な酸化物イオン導電体及び該酸化物イオン導電体を電解質とする固体電解質型燃料電池に関する。

【0003】

【従来の技術】 Ce 及び Ce 以外の3価の希土類元素（例えば、 Sm ）を構成元素（カチオン）とするセリア系複合酸化物は、その優れた酸化物イオン導電特性のために、固体電解質型燃料電池、酸素センサー、酸素ポン

プ用等の電解質材料として、近年注目を集めている。特に、固体電解質型燃料電池を実用化するための重要な課題のひとつである電池の作動温度の低温化に対して、セリア系複合酸化物が有する優れた導電特性が有効であると期待されている。

【0004】 しかし、従来のセリア系複合酸化物は一般に焼結性が低く、これを固相反応で製造する場合には、原料を $1600^\circ C$ 付近という高い温度で焼成する必要があり、焼成温度が高いことによって、焼成に要するコストの高騰、固相反応時における副反応の進行による焼結体純度の低下等の問題が生じ、セリア系複合酸化物の実用化に対する大きな障害となっていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような従来のセリア系複合酸化物の製造時における欠点を克服し、その酸化物イオン導電体としての特性を低下させることなく、より穏和な条件下で製造することができる新規なセリア系酸化物を提供することを目的とする。本発明は、酸化物イオン導電体として有用な新規なセリア系酸化物を温和な条件下で製造する方法を提供することを目的とする。

【0006】 本発明は、比較的低温度（例えば $900^\circ C$ 以下、好ましくは $850^\circ C$ 以下、より好ましくは $800^\circ C$ 以下）でも高い酸化物イオン導電性を示す酸化物イオン導電体を提供することを目的とする。本発明は、比較的低温度（例えば $900^\circ C$ 以下、好ましくは $850^\circ C$ 以下、より好ましくは $800^\circ C$ 以下）でも有効に作動させることができる固体電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、従来のセリア系複合酸化物と同等以上の酸化物イオン導電特性を有し、酸化物イオン導電体として有用な酸化物を、より穏和な条件下で製造する方法を開発するために鋭意検討を重ねた結果、 Ce 及び Ce 以外の3価の希土類元素を構成元素（カチオン）とするセリア系酸化物に、更に構成元素（カチオン）として、特定量の Ga を添加することにより、より穏和な条件下で製造することができ、しかも、得られる酸化物が酸化物イオン導電体として良好な特性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】 すなわち、本発明は、一般式(1) : $(CeO_2)_{1-x}(LnO_{1.5})_{x-y}(GaO_{1.5})_y$ で表される酸化物に係る。 Ln は Ce 以外の3価の希土類元素（好ましくは Y 、 La 、 Pr 、 Nd 、 Sm 及び Gd からなる群）から選択される1種又は2種以上である。 x は $0 < x \leq 0.4$ を満足する値である。 y は $0 < y < 0.05$ を満足する値である。

【0009】 本発明は、 CeO_2 、 Ln_2O_3 及び Ga_2O_3 の混合粉末を $1400 \sim 1600^\circ C$ で焼結させて前記いずれかの酸化物を得ることを特徴とするセリア系酸化物の製造

方法に係る。本発明は、 CeO_2 、 Ln_2O_3 及び Ga_2O_3 の混合粉末を1000~1300°Cでか焼した後に粉碎して得られる粉末を1400~1600°Cで焼結させて前記いずれかの酸化物を得ることを特徴とするセリア系酸化物の製造方法に係る。

【0010】本発明は、前記いずれかの酸化物からなる酸化物イオン導電体である。本発明は、前記の酸化物イオン導電体を電解質とする固体電解質型燃料電池に係る。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の酸化物（酸化物イオン導電体）

Ce 及び Ce 以外の3価の稀土類元素（ Ln ）を構成元素（カチオン）とする複合酸化物、即ち、セリア中の Ce の一部を Ce 以外の3価の稀土類元素（ Ln ）で置換した酸化物は、セリアの結晶構造に酸素欠陥が生じた結晶構造に相当する萤石型の結晶構造を有し、この酸素欠陥の作用により、酸化物イオン導電性を示すものと考えられている。

【0012】 Ce 以外の3価の稀土類元素（ Ln ）としては、例えば、 Sc 、 Y 、 La 、ランタニド元素（ Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu 等）及び Ac 等からなる群から選択される1種又は2種以上の3価の稀土類元素がある。好ましい実施の形態では、 Ce 以外の3価の稀土類元素（ Ln ）として、 Y 、 La 、 Pr 、 Nd 、 Sm 及び Gd からなる群から選択される1種又は2種以上を使用する。

【0013】セリアに対する Ce 以外の3価の稀土類元素（ Ln ）による Ce の置換率に相当する一般式（1）中の x の値の上限は0.4以下、好ましくは0.3以下、より好ましくは0.29以下、更に好ましくは0.29以下、より更に好ましくは0.27以下、特に好ましくは0.25以下、更に特に好ましくは0.23以下とする。 x の値の下限は0を超える値、好ましくは0.001以上、より好ましくは0.01以上、更に好ましくは0.05以上、特に好ましくは0.1以上、更に特に好ましくは0.15以上とする。 x の値が0.4を超えると、導電率が急激に低下する傾向がある。

【0014】 Ce 、 Ce 以外の3価の稀土類元素（ Ln ）及び Ga を構成元素（カチオン）とする複合酸化物である本発明の酸化物は、例えば、原料混合粉末から固相反応によって製造する際に固相反応と同時に進行する焼結反応によって緻密なセリア系複合酸化物が形成される際に、 Ga が粒成長速度を高める作用をすると考えられる。

【0015】セリアに対する Ga による Ce の置換率に相当する一般式（1）中の y の値の上限は0.05未満、好ましくは0.049以下、より好ましくは0.04以下、更に好ましくは0.03以下、特に好ましくは0.02以下とする。 y の値の下限は0を超える値、好ましくは0.001以上、よ

り好ましくは0.004以上、更に好ましくは0.07以上とする。 y の値が0.05以上であると、製造時に Ga と Ce 以外の3価の稀土類元素（ Ln ）との副反応が進行して不純物（例えば $\text{Ga}_5\text{Ln}_3\text{O}_{12}$ で表されるガーネット型化合物）相が生成して結晶構造が萤石型の单一相とならず、結果として粒成長が抑制され、導電率が低下する傾向がある。

【0016】本発明の酸化物は、酸化物イオン導電体として有用である。1000°Cにおける導電率が0.15 S/cm以上、好ましくは0.18 S/cm以上、より好ましくは0.2 S/cm以上である本発明の酸化物は、酸化物イオン導電体として、具体的には、固体電解質型燃料電池の電解質材料として特に有用である。

【0017】800°Cにおける導電率が0.075 S/cm以上、好ましくは0.08 S/cm以上、より好ましくは0.085 S/cm以上、更に好ましくは0.09 S/cm以上である本発明の酸化物は、酸化物イオン導電体として、具体的には、比較的低温度（例えば900°C以下、好ましくは850°C以下、より好ましくは800°C以下）で作動させる固体電解質型燃料電池の電解質材料として特に有用である。

【0018】アルキメデス法による絶対密度（25°C）が6.6以上、好ましくは6.7以上、より好ましくは6.8以上であり、7以下、好ましくは6.99以下、より好ましくは6.98以下である本発明の酸化物は、導電率が高い傾向があり、酸化物イオン導電体として特に有用である。

【0019】相対密度が97%以上である本発明の酸化物は、緻密性が高く、酸素ガスの透過率が低いため、例えば、固体電解質型燃料電池の電解質材料として特に有用である。ここで、相対密度は、アルキメデス法による絶対密度（25°C）を、格子定数より算出した理論密度で割った相対値である。

【0020】気孔率が10%以下、好ましくは8%以下、より好ましくは6%以下、更に好ましくは5.5以下（通常は0.5%以上、更には1%以上、特には1.5%以上）である本発明の酸化物は、緻密性が高く、酸素ガスの透過率が低いため、例えば、固体電解質型燃料電池の電解質材料として特に有用である。

【0021】ここで、気孔率は、本発明の酸化物の鏡面研磨済み表面に熱エッティングを施した後に導電性物質（例えば Pt-Pd ）の薄膜をコーティングした試料を用いて得た電子顕微鏡写真を3枚用意して、その上に格子を描き（通常の格子点数：写真1枚につき357点）、格子点と気孔の交点を計数して全体の格子点数で割ることにより求めることができる。

【0022】酸化物の緻密性の良否は、例えば、酸化物を電解質材料として固体電解質型燃料電池を組み立てて、開回路電圧を測定することにより、判定することができる。例えば、電解質材料として使用した酸化物の緻密性が十分でないと、電解質中で酸素と水素とが短絡してしまうので、理論起電力がでない。

【0023】平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $4\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $6\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $8\mu\text{m}$ 以上（通常は $30\mu\text{m}$ 以下、更には $25\mu\text{m}$ 以下、特に $20\mu\text{m}$ 以下）である本発明の酸化物は、酸化物イオン導電体として特に有用である。

【0024】ここで平均粒径は、本発明の酸化物の鏡面研磨済み表面に熱エッチングを施した後に導電性物質（例えばPt-Pd）の薄膜をコーティングした試料を用いて得た電子顕微鏡写真を3枚用意して、その上に任意の位置、方向に長さ $70\mu\text{m}$ 程度の直線を写真1枚につき最低10本引き、直線が粒を横断する長さを1個ずつ測定し、すべての値を1.5倍して平均化することにより、求めることができる。

【0025】本発明の酸化物の絶対密度、相対密度、気孔率、平均粒径等は、例えば、Ce以外の3価の希土類元素（Ln）の種類に応じ、一般式（1）中のx及びyの値を調節することにより、また、製造条件（例えば、固相反応法によって製造する場合には、焼成温度等）を調節することにより、制御することができる。

【0026】本発明の酸化物の製造方法

(1) 固相反応法

本発明の酸化物は、固相反応法に基づいて製造することができる。例えば、各構成カチオンの酸化物（CeO₂、Ln₂O₃、Ga₂O₃等）又は焼成によりこれらの酸化物を形成しうる酸化物（例えば炭酸塩等）を一般式（1）を満足する組成となるように所定のモル比で混合した原料混合物を所定温度で所定時間焼成することにより、本発明の酸化物を製造することができる。

【0027】混合原料を焼成する前に焼成温度よりも低い温度で所定時間か焼することにより、より均一な組成の酸化物を容易に製造することができる。原料混合物は、粉末を所定温度で所定時間加圧成形した後にか焼又は焼成することができる。原料混合物をか焼する場合には、か焼した原料混合物を粉碎して所定温度で所定時間加圧成形した後に焼成することができる。

【0028】焼成温度は、例えば 1300°C 以上、好ましくは 1400°C 以上とし、通常は完全には融解しない温度以下、具体的には 1600°C 以下、好ましくは 1500°C 以下とすることができる。焼成時間は、例えば5時間以上、好ましくは10時間以上、より好ましくは15時間以上とることができ、通常は30時間以下、好ましくは24時間以下とすることができる。

【0029】焼成温度が低いと（例えば 1400°C より低いと、特に 1300°C より低いと）焼結が進みにくくなり、緻密化が不十分となって、焼結体に気孔が取り残されやすくなる傾向があり、焼結体に気孔が取り残されると、取り残された気孔が結晶粒子の粒界における抵抗を高め、結果として焼結体の導電率を低下させるので好ましくない。

【0030】逆に焼成温度が高いと（例えば 1500°C より

高いと、特に 1600°C より高いと）激しい粒成長が生じやすく、粒界に気孔が多量に残されやすくなる傾向があり、気孔が多量に残されると、焼結体の密度が低下し、結果として焼結体の導電率が低下するので好ましくない。

【0031】か焼温度は、例えば 900°C 以上、好ましくは 1000°C 以上とすることができます、通常は 1400°C 以下、好ましくは 1300°C とすることができます。か焼時間は、例えば12時間以上、好ましくは18時間以上とすることができます、通常は48時間以下、好ましくは36時間以下とし、具体的には24時間程度とすることができます。

【0032】か焼温度が低いと（例えば 1000°C より低いと、特に 900°C より低いと）固相反応が進行しにくくなる傾向があり、高いと（例えば 1400°C より高いと、特に 1300°C より高いと）焼結が進みすぎて気孔が多く形成される傾向があり、気孔が多く形成されると、結果として焼結体の導電率の低下を招きやすくなるので好ましくない。

【0033】原料混合物又はか焼し粉碎した原料混合物の加圧成形方法は、特に限定することなく公知の方法を使用することができます、例えば、金型プレスにより $500\sim1500\text{Kgf/cm}^2$ の圧力で成形することができます、また、必要に応じて更に等方静水圧プレスにより $2000\sim3000\text{Kgf/cm}^2$ 程度の圧力で成形することができます。

【0034】(2) 薄膜形成法

本発明の酸化物は、気相から金属酸化物薄膜を析出させるための公知の方法により、薄膜として製造することができます。本発明の酸化物の薄膜は、例えば、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法等のPVD法、熱CVD法、プラズマCVD法、レーザCVD法等のCVD法、溶射法等の薄膜形成法により、製造することができる。

【0035】固体電解質型燃料電池

本発明の酸化物からなる酸化物イオン導電体を固体電解質型燃料電池の電解質として使用することにより、比較的低い温度範囲においても動作させることができます。固体電解質型燃料電池を提供することができます。

【0036】固体電解質型燃料電池は、電解質及び電解質に接触するように設置される電極（アノード及びカソード）を主要構成要素とし、電解質のアノード側に燃料（例えば、水素、天然ガス、メタノール、石炭ガス）を供給し、カソード側に空気（酸素）を供給することにより、カソード側に供給された酸素がカソードから電子を受け取って酸化物イオンとなり、この酸化物イオンが電解質中を拡散し、アノード側に達し、アノード側に供給された燃料と反応する。このとき酸化物イオンから電子が離れて外部回路の負荷を通り、カソードに達する。

【0037】固体電解質型燃料電池としては、例えば、円筒状の支持管の円筒面上にカソード層、電解質層及びアノード層を順次形成して積層させた構造を有する円筒

型固体電解質型燃料電池、平板状の電解質層の両面の一方にアノード層を形成し、他方にカソード層を形成した構造を有し、セパレータを介して順次積層したスタックを構成して使用する平板型固体電解質型燃料電池がある。本発明の酸化物イオン導電体は、いずれの形式の固体電解質型燃料電池の電解質としても使用することができる。

【0038】電解質層の厚さは、固体電解質型燃料電池に要求される特性、電解質層に要求される機械的強度、電解質として使用する酸化物イオン導電体の導電率等を考慮して、適宜選定することができ、特に限定はないが、一般的には1mm以下、好ましくは500μm以下、より好ましくは200μm以下、更に好ましくは100μm以下とし、通常は5μm以上、好ましくは10μm以上、より好ましくは30μm以上、更に好ましくは50μm以上とすることができる。

【0039】本発明の酸化物イオン導電体からなる電解質層は、例えば、従来のセラミックプロセスであるシート成形焼結法により形成することができ、また、PVD法、CVD法又は溶射法等の薄膜形成法により、例えば、ガス透過性の多孔質基板上に形成することができる。本発明の酸化物（酸化物イオン導電体）は比較的低温度（例えば1600°C以下、特に1500°C以下）での焼結法によっても製造することができるので、電極材料との共焼結法等によっても製造することができる。

【0040】アノード及びカソードとしては、例えば、気孔率30%程度の多孔質体で、それぞれ燃料中、空気中で安定な電子伝導性材料を使用することができる。電極として多孔質体を使用することにより、電解質／電極／気相（燃料、空気）の3相界面で反応を行わせることができ、3相界面の面積を大きくすることにより、反応場を大きくすることができる。

【0041】アノードとしては、例えば、NiとY₂O₃安定化ZrO₂との複合材料（Ni-YSZサーメット）を使用することができる。カソードとしては、例えば、(LaSr)MnO₃系の材料を使用することができる。

【0042】

【発明の効果】本発明の酸化物は、セリア系酸化物の固相反応系に、第3成分カチオンとして3価のガリウム(Ga³⁺)からなる酸化物を少量添加することにより、固相反応によって製造する際に粒成長が著しく促進されるので、焼成温度を低減させた穏和な条件でも緻密な焼結体を得ることができる。

【0043】本発明の酸化物は、比較的低温（例えば、900°C以下、好ましくは850°C以下、より好ましくは800°C以下）においても、固体電解質型燃料電池の電解質として十分に良好なイオン導電特性を有しているので、比較的低温度（例えば、900°C以下、好ましくは850°C以下、より好ましくは800°C以下）においても作動させる

ことができる固体電解質型燃料電池の電解質として有用であり、また、酸素センサー、酸素ポンプとして活用することもできる。

【0044】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0045】実施例1～5 [Ln : Sm, y : 0.002～0.01, 焼成温度 : 1400～1600°C]

10 CeO₂（信越化学工業株式会社製、純度99.99%）、Sm₂O₃（信越化学工業株式会社製、純度99.9%）及びGa₂O₃（高純度化学研究所製、純度99.99%）の粉末を、表1の組成になるように秤量して混合した。得られた原料混合物をエタノール中ボールミルにより、24時間混合粉碎した後にエタノールを除去した後に100°Cで乾燥した。

【0046】得られた原料混合粉末をるつぼに移し、空気雰囲気の電気炉中1000°Cで18時間か焼した後、粉碎し、加圧成形（500kgf/cm²）及び等方静水圧プレス（3000kgf/cm²）によって焼成前成形体を得た。得られた焼成前成形体を表1に示す焼成温度で24時間焼成することにより、焼結体（本発明の酸化物）を得た。

【0047】得られた焼結体は、粉末X線回折測定によって同定した。1500°Cで焼成して得られた焼結体（実施例2、4及び5）について、粉末X線回折測定の結果（チャート）を図1に示す。

【0048】得られた焼結体の表面を鏡面研磨した後に焼成温度より100°C低い温度で熱エッチングを行った後にPt-Pdコーティングを施すことによって得られた試料の走査型電子顕微鏡（SEM）写真より、平均粒径を測定した。結果を表1に示す。y : 0.01の焼結体（実施例1～3）について、焼成温度と平均粒径との関係を図2に示す。1500°Cで焼成して得られた焼結体（実施例2、4及び5）について、yの値と平均粒径との関係を図3に示す。実施例2で得られた焼結体の走査型電子顕微鏡（SEM）写真を参考写真に示す。

【0049】得られた焼結体の密度をアルキメデス法により求めた。結果を表1に示す。1500°Cで焼成して得られた焼結体（実施例2、4及び5）について、yの値と密度との関係を図4に示す。

【0050】得られた焼結体を研削し、表面研磨を施すことによって得られた3mm×3mm×20mmの立方体試料に、4本の白金線を巻き付け、白金ペーストを塗布して固定した後、1000°Cにおいて30分間焼き付け処理を施すことによって作製した試料を用いて、直流4端子法により空気中800°Cにおいて導電率を測定した。結果を表1に示す。1500°Cで焼成して得られた焼結体（実施例2、4及び5）について、yの値と導電率との関係を図5に示す。

50 【0051】実施例6 [Ln : Gd, y : 0.01, 焼成温

度: 1500°C]

Sm_2O_3 粉末に代えて Gd_2O_3 (信越化学工業株式会社製、純度99.9%) を使用した他は実施例2と同様にした。結果を表1に示す。

【0052】実施例7 [$\text{Ln} : \text{Y}$ 、 $y : 0.01$ 、焼成温度: 1500°C]

Sm_2O_3 粉末に代えて Y_2O_3 (日本イットリウム株式会社製、純度99.9%) 粉末を使用した他は実施例2と同様にした。結果を表1に示す。

【0053】比較例1 [$\text{Ln} : \text{Sm}$ 、 $y : 0.05$ 、焼成温度: 1500°C]

CeO_2 (信越化学工業株式会社製、純度99.99%)、 Sm_2O_3 (信越化学工業株式会社製、純度99.9%) 及び Ga_2O_3 (高純度化学研究所製、純度99.99%) の粉末を、表1の組成になるように秤量して混合した原料混合物を使用した他は実施例2と同様にした。結果を表1並びに図1、図3、図4及び図5に示す。図1において、比較例1の焼結体については、 $\text{Ga}_5\text{Sm}_3\text{O}_{12}$ に帰属す*

*ると考えられる回折ピークが表れている。

【0054】比較例2～4 [$\text{Ln} : \text{Sm}$ 、 $y : 0$ 、焼成温度: 1500～1700°C]

CeO_2 (信越化学工業株式会社製、純度99.99%) 及び Sm_2O_3 (信越化学工業株式会社製、純度99.9%) の粉末を、表1の組成になるように秤量して混合した原料混合物を使用し、焼成温度を1500～1700°Cとした他は、実施例1～5と同様にした。結果を表1、図1～5及び参考写真に示す。

【0055】比較例5・6 [$\text{Ln} : \text{Gd}$ 、 $y : 0$ 、焼成温度: 1500～1600°C]

CeO_2 (信越化学工業株式会社製、純度99.99%) 及び Gd_2O_3 (信越化学工業株式会社製、純度99.9%) の粉末を、表1の組成になるように秤量して混合した原料混合物を使用し、焼成温度を1500～1700°Cとした他は、実施例1～5と同様にした。結果を表1に示す。

【0056】

【表1】

	酸化物(酸化物イオン導電体)組成			焼成温度
	平均粒径	密度	導電率(800°C)	(°C)
実施例1	$(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.19}(\text{GaO}_{1.5})_{0.01}$	$2.81\mu\text{m}$	6.86g/cm^3	$7.88 \times 10^{-2}\text{S/cm}$
実施例2	$(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.19}(\text{GaO}_{1.5})_{0.01}$	$9.62\mu\text{m}$	6.93g/cm^3	$8.69 \times 10^{-2}\text{S/cm}$
実施例3	$(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.19}(\text{GaO}_{1.5})_{0.01}$	$19.77\mu\text{m}$	6.66g/cm^3	$8.42 \times 10^{-2}\text{S/cm}$
実施例4	$(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.198}(\text{GaO}_{1.5})_{0.002}$	$11.46\mu\text{m}$	6.96g/cm^3	$9.06 \times 10^{-2}\text{S/cm}$
実施例5	$(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.195}(\text{GaO}_{1.5})_{0.005}$	$11.39\mu\text{m}$	6.99g/cm^3	$8.96 \times 10^{-2}\text{S/cm}$
実施例6	$(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{GdO}_{1.5})_{0.19}(\text{GaO}_{1.5})_{0.01}$	$6.61\mu\text{m}$	7.06g/cm^3	$8.42 \times 10^{-2}\text{S/cm}$
実施例7	$(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{YO}_{1.5})_{0.19}(\text{GaO}_{1.5})_{0.01}$	$5.13\mu\text{m}$	6.48g/cm^3	$7.12 \times 10^{-2}\text{S/cm}$
比較例1	$(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.15}(\text{GaO}_{1.5})_{0.05}$	$7.18\mu\text{m}$	7.00g/cm^3	$7.46 \times 10^{-2}\text{S/cm}$
比較例2	$(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$	$2.86\mu\text{m}$	6.84g/cm^3	$7.52 \times 10^{-2}\text{S/cm}$
比較例3	$(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$	$5.42\mu\text{m}$	7.02g/cm^3	$8.92 \times 10^{-2}\text{S/cm}$
比較例4	$(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$	$11.82\mu\text{m}$	6.96g/cm^3	$8.41 \times 10^{-2}\text{S/cm}$
比較例5	$(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{GdO}_{1.5})_{0.2}$	$1.79\mu\text{m}$	6.79g/cm^3	$6.94 \times 10^{-2}\text{S/cm}$
比較例6	$(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{GdO}_{1.5})_{0.2}$	$4.36\mu\text{m}$	6.93g/cm^3	$8.62 \times 10^{-2}\text{S/cm}$

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例2、4及び5並びに比較例1及び2で製造した酸化物の焼結体の粉末X線回折測定の結果を示すチャートである。

※【図2】 実施例1～3の酸化物: $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.19}(\text{GaO}_{1.5})_{0.01}$ 及び比較例2～4の酸化物: $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$ についての焼成温度と

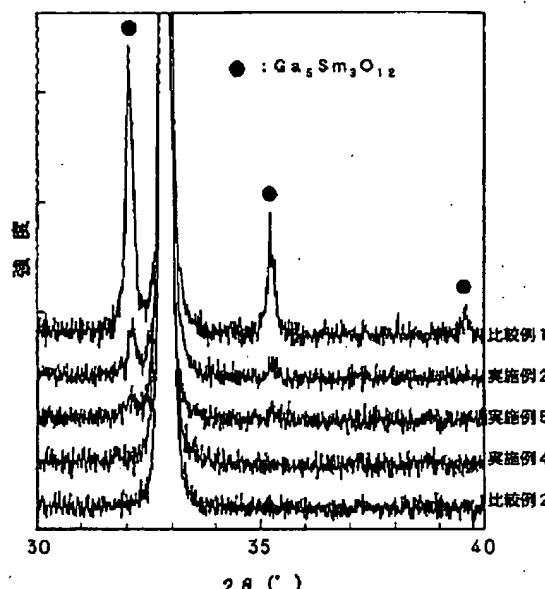
※50 焼結体の平均粒径との関係を示すグラフである。

【図3】 実施例2、4及び5並びに比較例1～3の酸化物についてのガリウムの添加モル%（一般式（1）中のyの値）と平均粒径との関係を示すグラフである。

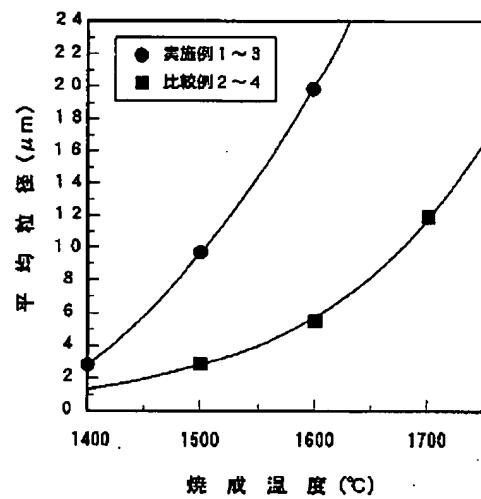
【図4】 実施例2、4及び5並びに比較例1～3の酸化物についてのガリウムの添加モル%（一般式（1）中のyの値）と焼結体の絶対密度及び気孔率との関係を示すグラフである。

【図5】 実施例2、4及び5並びに比較例1～3の酸化物についてのガリウムの添加モル%（一般式（1）中のyの値）と焼結体の800℃での導電率との関係を示すグラフである。

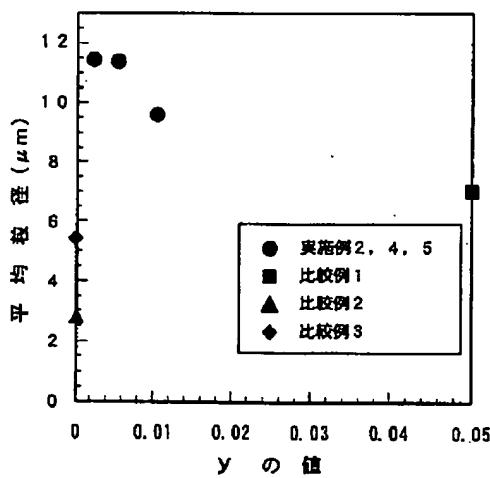
【図1】



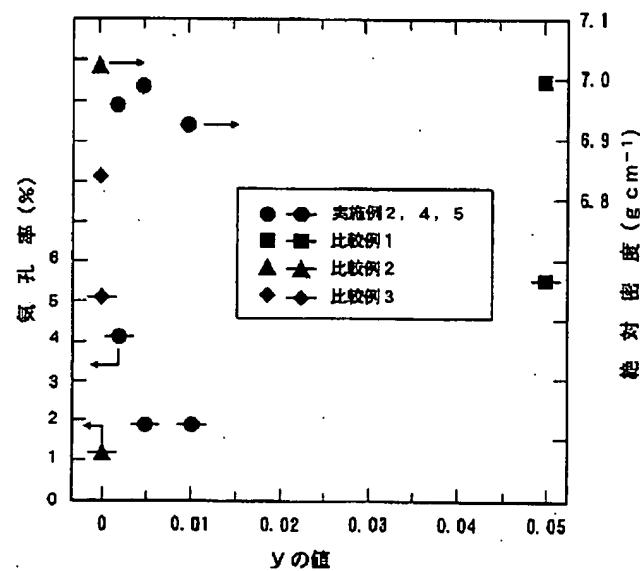
【図2】



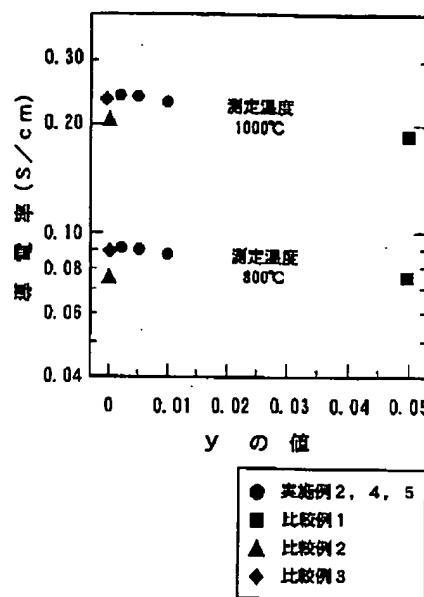
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 藤田 淳一
 大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号
 関西電力株式会社内

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] General-formula (1): (CeO_2) The oxide expressed with $1-x$ ($LnO_{1.5}$) $x-y(GaO_{1.5})$ y [$Ln(s)$ are one sort or two sorts or more of elements chosen from trivalent rare earth elements other than Ce, and are $0 < x \leq 0.4$ and $0 < y < 0.05$].

[Claim 2] The oxide according to claim 1 which are one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which Ln becomes from Y, La, Pr, Nd, Sm, and Gd.

[Claim 3] The oxide according to claim 1 or 2 whose crystal structure is a fluorite mold.

[Claim 4] The oxide according to claim 1 to 3 whose conductivity in 1000 degrees C is 0.15S/cm or more.

[Claim 5] The oxide according to claim 1 to 4 whose conductivity in 800 degrees C is 0.075S/cm or more.

[Claim 6] The oxide according to claim 1 to 5 whose absolute gravity in 25 degrees C is 6.6-7.

[Claim 7] The oxide according to claim 1 to 6 whose relative density is 97% or more.

[Claim 8] The oxide according to claim 1 to 7 whose mean particle diameter is 2 micrometers or more.

[Claim 9] The manufacture approach of the Seria system oxide characterized by making CeO_2 , Ln_2O_3 , and the mixed powder of Ga_2O_3 sinter at 1400-1600 degrees C, and obtaining an oxide according to claim 1 to 8.

[Claim 10] The manufacture approach of the Seria system oxide characterized by making the powder ground and obtained after calcining CeO_2 , Ln_2O_3 , and the mixed powder of Ga_2O_3 at 1000-1300 degrees C sinter at 1400-1600 degrees C, and obtaining an oxide according to claim 1 to 8.

[Claim 11] The oxide ion conductor which consists of an oxide according to claim 1 to 8.

[Claim 12] The solid oxide fuel cell which uses an oxide ion conductor according to claim 11 as an electrolyte.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the new Seria system oxide useful as an oxide ion conductor, and its manufacture approach especially about a new oxide and its manufacture approach.

[0002] This invention relates to the solid oxide fuel cell which uses an oxide ion conductor useful as an electrolyte ingredient for a solid oxide fuel cell, an oxygen sensor, oxygen pumping, etc., and this oxide ion conductor as an electrolyte in detail about an oxide ion conductor and a solid oxide fuel cell.

[0003]

[Description of the Prior Art] The Seria system multiple oxide which uses trivalent rare earth elements other than Ce and Ce (for example, Sm) as a configuration element (cation) attracts attention in recent years as electrolyte ingredients a solid oxide fuel cell, an oxygen sensor, for oxygen pumping, etc. for the outstanding oxide ion electric conduction property. It is expected to low-temperature-izing of the operating temperature of the cell which is one of the important technical problems for putting a solid oxide fuel cell in practical use especially that the outstanding electric conduction property which the Seria system multiple oxide has is effective.

[0004] However, generally the conventional Seria system multiple oxide had the low degree of sintering, and when this was manufactured by solid phase reaction, the raw material needed to be calcinated at the high temperature of near 1600 degree C, problems, such as a fall of the sintered compact purity by the jump of the cost which baking takes, and advance of the side reaction at the time of solid phase reaction, arose according to burning temperature being high, and it had become a serious failure over utilization of the Seria system multiple oxide.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the new Seria system oxide which can be manufactured under milder conditions, without conquering the fault at the time of manufacture of such a conventional Seria system multiple oxide, and reducing the property as the oxide ion conductor. This invention aims at offering the approach of manufacturing the new Seria system oxide useful as an oxide ion conductor under mild conditions.

[0006] This invention aims at offering the oxide ion conductor in which oxide ion conductivity also with also whenever [low-temperature / comparatively high] (for example, 900 degrees C or less, preferably 850 degrees C or less, more preferably 800 degrees C or less) is shown. This invention aims also whenever [low-temperature] (for example, 900 degrees C or less, preferably 850 degrees C or less, more preferably 800 degrees C or less) at offering the solid oxide fuel cell which can be operated effectively comparatively.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention person has an oxide ion electric conduction property more than the conventional Seria system multiple oxide and an EQC. The result of having repeated examination wholeheartedly in order to develop the approach of manufacturing an oxide useful as an oxide ion conductor under milder conditions, To the Seria system oxide which uses trivalent rare earth elements other than Ce and Ce as a configuration element (cation), by adding Ga of the amount of specification as a configuration element (cation) further It can manufacture under milder conditions and, moreover, the oxide obtained came to complete a header and this invention for having a property good as an oxide ion conductor.

[0008] That is, this invention relates to the oxide expressed with general formula (1):(CeO₂)_{1-x}(LnO_{1.5})_{x-y}(GaO_{1.5})_y. Ln is one sort chosen from trivalent rare earth elements other than Ce (group which consists of Y, La, Pr, Nd, Sm, and Gd preferably), or two sorts or more. x is a value with which are satisfied of 0< x<=0.4. y is a value with which are satisfied of 0< y<0.05.

[0009] This invention relates to the manufacture approach of the Seria system oxide characterized by making CeO₂, Ln 2O₃, and the mixed powder of Ga₂O₃ sinter at 1400-1600 degrees C, and obtaining said one of oxides. This invention relates to the manufacture approach of the Seria system oxide characterized by making the powder ground and obtained sinter at 1400-1600 degrees C, and obtaining said one of oxides, after calcining CeO₂, Ln 2O₃, and the mixed powder of Ga₂O₃ at 1000-1300 degrees C.

[0010] This invention is in the oxide ion conductor which consists of said one of oxides. This invention relates to the solid oxide fuel cell which uses the aforementioned oxide ion conductor as an electrolyte.

[0011]

[Embodiment of the Invention] The multiple oxide which uses the oxide (oxide ionic conductor) Ce of this invention and trivalent rare earth elements other than Ce (Ln) as a configuration element (cation), i.e., the oxide which permuted a part of Ce in Seria by trivalent rare earth elements other than Ce (Ln), has the crystal structure of the fluorite mold equivalent to the crystal structure which the oxygen defect produced in the crystal structure of Seria, and it is considered that an operation of this oxygen defect shows oxide ion conductivity.

[0012] As trivalent rare earth elements other than Ce (Ln), there are one sort chosen from the group which consists of Sc, Y, La, lanthanides (Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, etc.), Ac, etc., or two sorts or more of trivalent rare earth elements, for example. With the gestalt of desirable operation, one sort chosen from the group which consists of Y, La, Pr, Nd, Sm, and Gd as trivalent rare earth elements other than Ce (Ln), or two sorts or more are used.

[0013] It takes further especially preferably or less for 0.23 0.25 or less especially preferably 0.27 or less still more preferably more preferably [the upper limit of the value of x in the general formula (1) equivalent to the substitutional rate of Ce by the rare earth element (Ln) trivalent / other than Ce to Seria / is / 0.4 or less / 0.3 or less / more desirable preferably, and / 0.299 or less / 0.29 or less]. the value to which the minimum of the value of x exceeds 0 – it takes or more for 0.15 further especially 0.1 or more especially 0.05 or more still more preferably 0.01 or more more preferably 0.001 or more. When the value of x exceeds 0.4, there is an inclination for conductivity to fall rapidly.

[0014] It is thought that the oxide of this invention which is the multiple oxide which uses trivalent rare earth elements other than Ce and Ce (Ln) and Ga as a configuration element (cation) carries out the operation to which Ga raises a grain growth rate in case the precise Seria system multiple oxide is formed of the sintering reaction which advances to solid phase reaction and coincidence in case it manufactures according to solid phase reaction for example, from raw material mixing powder.

[0015] The upper limit of the value of y in the general formula (1) equivalent to the substitutional rate of Ce by Ga to Seria is especially made or less into 0.02 preferably 0.03 or

less still more preferably 0.04 or less more preferably 0.049 or less less than 0.05. the value to which the minimum of the value of y exceeds 0 – it takes still more preferably or more for 0.07 0.004 or more more preferably 0.001 or more. Side reaction with trivalent rare earth elements other than Ga and Ce (Ln) advances that the value of y is 0.05 or more at the time of manufacture, an impurity (for example, garnet mold compound expressed with Ga₅Ln₃O₁₂) phase generates, and the crystal structure does not serve as a single phase of a fluorite mold, but grain growth is controlled as a result, and there is an inclination for conductivity to fall.

[0016] The oxide of this invention is useful as an oxide ion conductor. The oxide of this invention which is [cm] 0.2 or more S/cm more preferably 0.18 or more S/cm 0.15S /or more especially specifically has the useful conductivity in 1000 degrees C as an electrolyte ingredient of a solid oxide fuel cell as an oxide ion conductor.

[0017] It is preferably specifically useful [the conductivity in 800 degrees C / the oxide of this invention which is 0.09S/cm or more still more preferably] 0.085 or more S/cm as an oxide ion conductor more preferably 0.08 or more S/cm 0.075 or more S/cm especially as an electrolyte ingredient of the solid oxide fuel cell comparatively operated by whenever [low-temperature] (for example, 900 degrees C or less, preferably 850 degrees C or less, more preferably 800 degrees C or less).

[0018] The oxide of this invention which is 6.98 or less more preferably 6.99 or less seven or less has the inclination for the absolute gravity (25 degrees C) by the Archimedes method to be 6.8 or more more preferably 6.7 or more 6.6 or more, and for conductivity to be high, and is useful especially as an oxide ion conductor.

[0019] The oxide of this invention whose relative density is 97% or more has high compactness, and since the permeability of oxygen gas is low, it is useful especially as an electrolyte ingredient of a solid oxide fuel cell. Here, relative density is the relative value which broke the absolute gravity (25 degrees C) by the Archimedes method by theoretical density computed from the lattice constant.

[0020] The oxide of this invention whose porosity is 5.5 (usually 0.5% or more; 1 more% or more, especially 1.5% or more) or less still more preferably 6% or less more preferably 8% or less 10% or less has high compactness, and since the permeability of oxygen gas is low, it is useful especially as an electrolyte ingredient of a solid oxide fuel cell.

[0021] Here, porosity can prepare three electron microscope photographs acquired using the sample which coated the thin film of the conductive matter (for example, Pt-Pd), after performing heat etching to the mirror-polishing finishing front face of the oxide of this invention, it can draw a grid on it (the usual number of the lattice points: 357 per photograph), and can ask for it by carrying out counting of the lattice point and the intersection of pore, and dividing by the whole number of the lattice points.

[0022] The quality of the compactness of an oxide can be judged by assembling a solid oxide fuel cell by using an oxide as an electrolyte ingredient, and measuring open-circuit voltage. For example, if the compactness of the oxide used as an electrolyte ingredient is not enough, since oxygen and hydrogen will connect too hastily in an electrolyte, theoretical electromotive force does not come out.

[0023] Especially the oxide of this invention which is 8 micrometers or more (usually 30 micrometers or less, 25 more micrometers or less, especially 20 micrometers or less) still more preferably is preferably useful [mean particle diameter] 6 micrometers or more as an oxide ion conductor more preferably 4 micrometers or more 2 micrometers or more.

[0024] A mean diameter prepares three electron microscope photographs acquired using the sample which coated the thin film of the conductive matter (for example, Pt-Pd) after performing heat etching to the mirror-polishing finishing front face of the oxide of this invention here. It can ask by drawing the location of arbitration on it, drawing at least ten straight lines per photograph with a die length of about 70 micrometers in a direction, measuring at a time

one die length to which a straight line crosses a grain, doubling all values 1.5 and equalizing them.

[0025] The absolute gravity of the oxide of this invention, relative density, porosity, mean particle diameter, etc. are controllable by adjusting x in a general formula (1), and the value of y again according to the class of trivalent rare earth elements for example, other than Ce (Ln) by adjusting manufacture conditions (it being burning temperature etc. when manufacturing with a solid reaction method).

[0026] The oxide of manufacture approach (1) solid-phase-reaction Homoto invention of the oxide of this invention can be manufactured based on a solid reaction method. For example, the oxide of this invention can be manufactured by carrying out predetermined time baking of the raw material mixture which mixed the oxides (for example, carbonate etc.) which can form these oxides by the oxide (CeO₂, Ln₂O₃, Ga₂O₃ grade) of each configuration cation, or baking by the predetermined mole ratio so that it might become the presentation with which are satisfied of a general formula (1) at predetermined temperature.

[0027] Before calcinating a mixed raw material, by carrying out predetermined time calcining at temperature lower than burning temperature, the oxide of a more uniform presentation can be manufactured easily. Raw material mixture can be calcined or calcinated after carrying out predetermined time pressing of the powder at predetermined temperature. When calcining raw material mixture, it can calcinate, after grinding the raw material mixture which calcined and carrying out predetermined time pressing at predetermined temperature.

[0028] Burning temperature can be preferably made into 1400 degrees C or more, and can specifically be preferably made into 1500 degrees C or less 1600 degrees C or less below the temperature that is not usually dissolved completely 1300 degrees C or more, for example. firing time – for example, it can consider as 15 hours or more more preferably, and is usually 24 or less hours preferably for 30 or less hours for 10 hours or more for 5 hours or more.

[0029] Since resistance [in / in the pore left when there is an inclination which becomes / pore / sintering will stop being able to progress easily if burning temperature is low (if lower than especially 1300 degrees C when lower than 1400 degrees C), eburnation becomes inadequate, and left / tend / by the sintered compact and pore was left by the sintered compact / a crystal grain child's grain boundary] is raised and the conductivity of a sintered compact is reduced as a result, it is not desirable.

[0030] Conversely, if it will be easy to produce intense grain growth if burning temperature is high (if higher than especially 1600 degrees C when higher than 1500 degrees C), and there is an inclination which becomes [pore] is easy to be left behind to a grain boundary so much and pore is left behind so much, since the consistency of a sintered compact will fall and the conductivity of a sintered compact will fall as a result, it is not desirable.

[0031] Calcining temperature can be preferably made into 1000 degrees C or more, and can usually be preferably made into 1300 degrees C 1400 degrees C or less 900 degrees C or more, for example. Calcining time amount can be preferably made into 18 hours or more, can usually be preferably made into 36 or less hours for 48 or less hours, and can specifically be made into about 24 hours for 12 hours or more, for example.

[0032] If there is an inclination for solid phase reaction to stop being able to go on easily when calcining temperature is low (when lower [than 1000 degrees C] and lower than especially 900 degrees C), there is an inclination for sintering to progress too much and for many pores to be formed when high (when higher [than 1400 degrees C] and higher than especially 1300 degrees C), and many pores are formed, since it will become easy to cause decline in the conductivity of a sintered compact as a result, it is not desirable.

[0033] Especially the pressing approach of raw material mixture or the raw material mixture calcined and ground can use a well-known approach, without limiting, can be fabricated by the pressure of 500 - 1500 Kgf/cm² by the die press, and can be further fabricated by the about

two 2000 - 3000 Kgf/cm pressure with the method hydrostatic-pressure press of ** if needed. [0034] (2) The oxide of thin film forming method this invention can be manufactured as a thin film by the well-known approach for depositing a metallic-oxide thin film from a gaseous phase. The thin film of the oxide of this invention can be manufactured by the thin film forming methods, such as CVD methods, such as PVD, such as vacuum evaporation technique, a spatter, and the ion plating method, a heat CVD method, a plasma-CVD method, and a laser CVD method, and a spraying process.

[0035] By using the oxide ion conductor which consists of an oxide of solid oxide fuel cell this invention as an electrolyte of a solid oxide fuel cell, the solid oxide fuel cell which can be operated also in a comparatively low temperature requirement can be offered.

[0036] A solid oxide fuel cell uses as main components the electrode (an anode and cathode) installed so that an electrolyte and an electrolyte may be contacted. By supplying a fuel (for example, hydrogen, natural gas, a methanol, coal gas) to an electrolytic anode side, and supplying air (oxygen) to a cathode side The oxygen supplied to the cathode side receives an electron from a cathode, and serves as oxide ion, this oxide ion diffuses the inside of an electrolyte, and reaches an anode side, and it reacts with the fuel supplied to the anode side. At this time, an electron separates from oxide ion, it passes along the load of an external circuit, and a cathode is reached.

[0037] It has the structure which formed the anode layer in one side of both sides of the cylindrical solid oxide fuel cell which has the structure where carried out sequential formation and the laminating of a cathode layer, an electrolyte layer, and the anode layer was carried out on the cylinder side of a cylinder-like hanger tube, and a plate-like electrolyte layer, and formed the cathode layer in another side as a solid oxide fuel cell, for example, and there is a monotonous mold solid oxide fuel cell which constitutes and uses the stack which carried out the laminating one by one through the separator. The oxide ion conductor of this invention can be used also as an electrolyte of the solid oxide fuel cell of which format.

[0038] The thickness of an electrolyte layer takes into consideration the conductivity of the property required of a solid oxide fuel cell, the mechanical strength required of an electrolyte layer, and the oxide ion conductor used as an electrolyte etc. Although it can select suitably and there is especially no limitation, generally 1mm or less, It can be referred to as 100 micrometers or less still more preferably, and 5 micrometers [10 micrometers or more / 30 micrometers or more] or more 500 micrometers or less 200 micrometers or less can usually be more preferably set to 50 micrometers or more still more preferably.

[0039] The electrolyte layer which consists of an oxide ion conductor of this invention can be formed with the sheet forming sintering process which is the conventional ceramic process, and can be formed on the porosity substrate of gas permeability by the thin film forming methods, such as PVD, a CVD method, or a spraying process. Since the oxide (oxide ion conductor) of this invention can be comparatively manufactured also with the sintering process of whenever [low-temperature] (for example, 1600 degrees C or less, especially 1500 degrees C or less), it can manufacture with a co-sintering method with an electrode material etc.

[0040] As an anode and a cathode, it is the porous body of about 30% of porosity, and a stable electronic conduction nature ingredient can be used in a fuel and air, respectively, for example. By using a porous body as an electrode, a reaction place can be enlarged by being able to make it react by the three-phase-circuit interface of an electrolyte / electrode / gaseous phase (a fuel, air), and enlarging area of a three-phase-circuit interface.

[0041] As an anode, the composite material (nickel-YSZ cermet) of nickel and the 20Y3 stabilization ZrO₂ can be used, for example. As a cathode, the ingredient of MnO(LaSr)₃ system can be used, for example.

[0042]

[Effect of the Invention] Since grain growth is remarkably promoted in case it manufactures according to solid phase reaction by carrying out little addition of the oxide which becomes the solid-phase-reaction system of Seria system oxide from a trivalent gallium (Ga³⁺) as the 3rd component cation, the oxide of this invention can obtain a precise sintered compact also on the mild conditions which reduced burning temperature.

[0043] Comparatively, also in low temperature (for example, 900 degrees C or less, preferably 850 degrees C or less, more preferably 800 degrees C or less), since the oxide of this invention has the ion electric conduction property good enough as an electrolyte of a solid oxide fuel cell It is useful as an electrolyte of the solid oxide fuel cell which can be comparatively operated to whenever [low-temperature] (for example, 900 degrees C or less, preferably 850 degrees C or less, more preferably 800 degrees C or less), and gets tired of being utilizing as an oxygen sensor and oxygen pumping.

[0044]

[Example] Hereafter, although this invention is further explained to a detail using an example, this invention is not limited to these.

[0045] Weighing capacity was carried out and the powder of Ln:Sm, y:0.002 to 0.01, example 1-5 [burning-temperature:1400-1600 degree-C] CeO₂ (the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make, 99.99% of purity), Sm₂O₃ (the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make, 99.9% of purity), and Ga₂O₃ (the Kojundo Chemical Laboratory make, 99.99% of purity) was mixed so that it might become the presentation of Table 1. After carrying out preferential grinding of the obtained raw material mixture with the ball mill in ethanol for 24 hours and removing ethanol, it dried at 100 degrees C.

[0046] after moving the obtained raw material mixing powder to a crucible and calcining at 1000 degrees C among the electric furnace of an air ambient atmosphere for 18 hours -- grinding -- pressing (500 kgf/cm²) -- reaching -- etc. -- the baking prefabrication object was acquired with a direction hydrostatic-pressure press (3000 kgf/cm²). The sintered compact (oxide of this invention) was obtained by calcinating the acquired baking prefabrication object for 24 hours with the burning temperature shown in Table 1.

[0047] The obtained sintered compact was identified by powder X diffraction measurement. About the sintered compact (examples 2, 4, and 5) calcinated and obtained at 1500 degrees C, the result (chart) of powder X diffraction measurement is shown in drawing 1.

[0048] After performing heat etching at temperature lower 100 degrees C than burning temperature after carrying out mirror polishing of the front face of the obtained sintered compact, mean particle diameter was measured from the scanning electron microscope (SEM) photograph of the sample obtained by performing Pt-Pd coating. A result is shown in Table 1. About the sintered compact (examples 1-3) of y:0.01, the relation between burning temperature and mean particle diameter is shown in drawing 2. About the sintered compact (examples 2, 4, and 5) calcinated and obtained at 1500 degrees C, the relation between the value of y and mean particle diameter is shown in drawing 3. The scanning electron microscope (SEM) photograph of the sintered compact obtained in the example 2 is shown in a reference photograph.

[0049] the consistency of the obtained sintered compact -- Archimedes -- it asked by law. A result is shown in Table 1. About the sintered compact (examples 2, 4, and 5) calcinated and obtained at 1500 degrees C, the relation between the value of y and a consistency is shown in drawing 4.

[0050] In 800 degrees C, conductivity was measured using the sample produced by carrying out grinding of the obtained sintered compact, twisting four platinum wires around the 3mmx3mmx20mm rectangular parallelepiped sample obtained by giving surface polish, being burned for 30 minutes in 1000 degrees C after applying a platinum paste and fixing, and processing among air by the direct-current 4 terminal method. A result is shown in Table 1.

About the sintered compact (examples 2, 4, and 5) calcinated and obtained at 1500 degrees C, the relation between the value of y and conductivity is shown in drawing 5.

[0051] Replaced with Ln:Gd, y:0.01, and example 6 [burning-temperature:1500 degree-C] Sm₂O₃ powder, and Gd₂O₃ (the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make, 99.9% of purity) was used, and also it was made to be the same as that of an example 2. A result is shown in Table 1.

[0052] Replaced with Ln:Y, y:0.01, and example 7 [burning-temperature:1500 degree-C] Sm₂O₃ powder, and Y₂O₃ (the Japan yttrium incorporated company make, 99.9% of purity) powder was used, and also it was made to be the same as that of an example 2. A result is shown in Table 1.

[0053] The raw material mixture which carried out weighing capacity and mixed the powder of Ln:Sm, y:0.05, example of comparison 1 [burning-temperature:1500 degree-C] CeO₂ (the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make, 99.99% of purity), Sm₂O₃ (the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make, 99.9% of purity), and Ga₂O₃ (the Kojundo Chemical Laboratory make, 99.99% of purity) so that it might become the presentation of Table 1 was used, and also it was made to be the same as that of an example 2. A result is shown in table 1 list at drawing 1, drawing 3, drawing 4, and drawing 5. In drawing 1, the diffraction peak considered to belong to Ga₅Sm₃O₁₂ appears about the sintered compact of the example 1 of a comparison.

[0054] Used the raw material mixture which carried out weighing capacity and mixed Ln:Sm, y:0, example of comparison 2-4 [burning-temperature:1500-1700 degree-C] CeO₂ (the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make, 99.99% of purity), and the powder of Sm₂O₃ (the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make, 99.9% of purity) so that it might become the presentation of Table 1, and burning temperature was made into 1500-1700 degrees C, and also it was made to be the same as that of examples 1-5. A result is shown in Table 1, drawing 1-5, and a reference photograph.

[0055] Used the raw material mixture which carried out weighing capacity and mixed Ln:Gd, y:0, example of comparison 5 and 6 [burning-temperature:1500-1600 degree-C] CeO₂ (the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make, 99.99% of purity), and the powder of Gd₂O₃ (the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make, 99.9% of purity) so that it might become the presentation of Table 1, and burning temperature was made into 1500-1700 degrees C, and also it was made to be the same as that of examples 1-5. A result is shown in Table 1.

[0056]

[Table 1]

	An oxide (oxide ion conductor) presentation	Burning temperature	Mean particle diameter
Dense Whenever Conductivity (800 degrees C) (degree C)	Example 1 (CeO ₂) 0.8 (SmO _{1.5}) 0.19 (GaO _{1.5}) 0.01 1400 2.81 micrometers 6.86 g/cm ³ 7.88x10 ⁻² S/cm	Example 2 (CeO ₂) 0.8 (SmO _{1.5}) 0.19 (GaO _{1.5}) 0.01 1500 9.62 micrometers 6.93 g/cm ³ 8.69x10 ⁻² S/cm	Example 3 (CeO ₂) 0.8 (SmO _{1.5}) 0.19 (GaO _{1.5}) 0.01 1600 19.77 micrometers 6.66 g/cm ³ 8.42x10 ⁻² S/cm
Example 4 (CeO ₂) 0.8 (SmO _{1.5}) 0.198 (GaO _{1.5}) 0.002 1500 11.46 micrometers 6.96 g/cm ³ 9.06x10 ⁻² S/cm	Example 5 (CeO ₂) 0.8 (SmO _{1.5}) 0.195 (GaO _{1.5}) 0.005 1500 11.39 micrometers 6.99 g/cm ³ 8.96x10 ⁻² S/cm	Example 6 (CeO ₂) 0.8 (GdO _{1.5}) 0.19 (GaO _{1.5}) 0.01 1500 6.61 micrometer 7.06 g/cm ³ 8.42x10 ⁻² S/cm	Example 7 (CeO ₂) 0.8 (YO _{1.5}) 0.19 (GaO _{1.5}) 0.01 1500 5.13 micrometers 6.48 g/cm ³ 7.12x10 ⁻² S/cm
Example 1 of a comparison (CeO ₂) 0.8 (SmO _{1.5}) 0.15 (GaO _{1.5}) 0.05 1500 7.18 micrometers 7.00 g/cm ³ 7.46x10 ⁻² S/cm	Example 2 of a comparison (CeO ₂) 0.8 (SmO _{1.5}) 0.2 1500 2.86 micrometers 6.84 g/cm ³ 7.52x10 ⁻² S/cm	Example 3 of a comparison (CeO ₂) 0.8 (SmO _{1.5}) 0.2 1600 5.42 micrometers 7.02 g/cm ³ 8.92x10 ⁻² S/cm	Example 4 of a comparison (CeO ₂) 0.8 (SmO _{1.5}) 0.2 1700 11.82 micrometers 6.96 g/cm ³ 8.41x10 ⁻² S/cm
Example 5 of a comparison (CeO ₂) 0.8 (GdO _{1.5}) 0.2 1500 1.79 micrometers 6.79 g/cm ³ 6.94x10 ⁻² S/cm	Example 6 of a comparison (CeO ₂) 0.8 (GdO _{1.5}) 0.2 1600 4.36 micrometers 6.93 g/cm ³ 8.62x10 ⁻² S/cm		

[Translation done.]